

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06016767  
PUBLICATION DATE : 25-01-94

APPLICATION DATE : 13-07-91  
APPLICATION NUMBER : 03198707

APPLICANT : BANDO CHEM IND LTD;

INVENTOR : MIYAURA NAKO;

INT.CL. : C08G 18/65 B29C 39/00 B29C 45/00 C08G 18/10 C08G 18/54 // B29K 75:00

TITLE : COMPOSITION FOR FORMING POLYURETHANE ELASTOMER AND PRODUCTION  
OF ELASTOMER USING THE COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a composition for reaction injection molding to form a polyurethane elastomer having rubber elasticity, low hardness and excellent dynamic fatigue resistance.

CONSTITUTION: The composition for reaction injection molding to form a polyurethane elastomer is composed of a liquid A and a liquid B. The liquid A has a viscosity of  $\leq 1,500$  cps at 80°C and is composed of a urethane prepolymer containing 2.0-8.0wt.% of isocyanate group, having isocyanate group on the terminal and derived from an organic polyisocyanate compound such as MDI and a polyoxytetramethylene glycol and a plasticizer such as dioctyl phthalate and the liquid B is composed of an aromatic diamine chain-extender such as 1-methyl-3,5-diethyl-2,4-diaminobenzene and a plasticizer such as dioctyl phthalate.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-16767

(43) 公開日 平成6年(1994) 1月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/65	N E V	8620-4 J		
B 2 9 C 39/00		7016-4 F		
		7344-4 F		
C 0 8 G 18/10	N F T	8620-4 J		
18/54	N E J	8620-4 J		

審査請求 有 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-198707	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成3年(1991) 7月13日	(71) 出願人	000005061 バンドー化学株式会社 兵庫県神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号
		(72) 発明者	藤岡 誠行 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バン ドー化学株式会社内
		(72) 発明者	西山 佳孝 神戸市兵庫区明和通3丁目2番15号 バン ドー化学株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 船越 康弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン系エラストマー形成性組成物、それを用いたエラストマーの製法

(57) 【要約】

【目的】 低硬度でゴム弾性を有し、動的疲労特性に優れた反応射出成型用ポリウレタン系エラストマー形成性組成物を得ること。

【構成】 MDIなどの有機ポリイソシアネート化合物とポリオキシテトラメチレングリコールとから誘導され、イソシアネート基含有量が、2.0~8.0重量%であり、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーおよびジオクチルフタレートなどの可塑剤からなるA液と、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼンなどの芳香族ジアミン系鎖伸長剤とジオクチルフタレートなどの可塑剤からなるB液とから構成され、A液の80℃での粘度が1,500センチポイズ以下であることを特徴とする反応射出型ポリウレタン系エラストマー形成性組成物。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリレンジイソシアネート（a）とポリオキシテトラメチレングリコール（b）とから誘導され、イソシアネート基含有量が2.0～8.0重量%であり、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（1）100重量部からなるA液と、分子量110～500の芳香族ジアミン系鎖伸長剤（2）5～20重量部、可塑剤（3）5～115重量部および鎖伸長を促進する触媒（4）0.05～5重量部からのB液からなり、A液およびB液の80℃での粘度が1500センチポイズ以下であることを特徴とする反応射出型ポリウレタン系エラストマー形成性組成物。

【請求項2】 請求項1記載の組成物を反応射出成型することを特徴とするポリウレタン系エラストマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は家電機器、OA機器、工作機械、一般工業用機械などのゴム部品用として用いられる反応射出型ポリウレタン系エラストマー形成性組成物およびそれを用いたポリウレタン系エラストマーの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、トリレンジイソシアネートを用いたポリウレタン系エラストマー形成性組成物およびこれを用いたエラストマーの製造方法としては、トリレンジイソシアネートと高分子量のポリエーテルポリオールとを反応させ、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーとMBCA（3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン）に代表される低分子量の鎖伸長剤とを用い、これを混合後、型内に注入し一定時間後に脱型することにより注型ウレタンエラストマーを得る製法が知られている。しかし、上記注型法では、通常ウレタンプレポリマーと鎖伸長剤の各々の活性基の当量が大きく離れていることから両者の混合液比に差があり過ぎ、十分な混合性を得るためには長時間を要するため、可使時間の長い材料に限定される。

【0003】 一方、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーからなる組成物を用い、これを反応射出成型してポリウレタン系エラストマーを製造する方法としては、例えば特開昭58-61117号公報に記載のプレポリマーおよびエラストマーの製造方法が知られている。特開昭58-61117号公報記載のプレポリマーは、イソシアネート基含有量が9～20重量%と高いものが使用されている。また短時間での反応硬化といった目的を得るために、用いるイソシアネート化合物はジフェニルメタンジイソシアネート系のものに限定される。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0004】 特開昭58-61117号公報記載のプレポリマーを用いたエラストマーの製造方法によれば、得られるポ

2

リウレタン系エラストマーは比較的高硬度であり、剛性が高く、伸び率が低く、また応力ひずみも大きいなどいわゆるゴム弾性を有するものは得られない。従って動的な疲労特性が大きいため、ゴム部品の製法には適さない。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは成型サイクルが短く、低硬度で、ゴム弾性を有するトリレンジイソシアネート系の反応射出型ポリウレタン系エラストマーを形成することができる組成物およびこれを用いたエラストマーの製法を見いだすべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。

【0006】 すなわち本発明は、トリレンジイソシアネート（a）とポリオキシテトラメチレングリコール（b）とから誘導され、イソシアネート基含有量が、2.0～8.0重量%であり、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（1）100重量部からなるA液と、分子量110～500の芳香族ジアミン系鎖伸長剤（2）5～20重量部、可塑剤（3）5～115重量部および鎖伸長を促進する触媒（4）0.05～5重量部からのB液からなり、A液およびB液の80℃での粘度が1500センチポイズ以下であることを特徴とする反応射出型ポリウレタン系エラストマー形成性組成物およびそれを反応射出成型することを特徴とするポリウレタン系エラストマーの製造方法である。

【0007】 トリレンジイソシアネート（a）としては、従来ポリウレタンの製造に使用されているものがあげられる。具体例としては、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、これらと少なくとも1分子内に2個以上のヒドロキシル基を有する低分子量ポリオールとのアダクト体、二量体、三量体などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネートである。

【0008】 次に、ポリオキシテトラメチレングリコール（b）としては、テトラヒドロフランの開環重合によって得られるポリオキシテトラメチレングリコールであり、通常分子量が650～3000のものが使用できる。

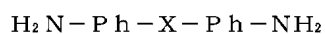
【0009】 本発明において用いられるA液はトリレンジイソシアネート（a）とポリオキシテトラメチレングリコール（b）との反応によって得られ、イソシアネート基含有量が通常2.0～8.0重量%であり、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（1）からなり、80℃での粘度が1500センチポイズ以下、好ましくは500～1500センチポイズである。（1）のイソシアネート基含有量が2.0重量%に満たない場合には、B液と混合する際に両者の混合液比が離れすぎ混合不良が生じるなど成型性に難があり、目的とする性能に対しては不十分である。また（1）のイソシアネート基含有量が8.0重量%を越えると、それによって得られるポリウレ

3

タン系エラストマー組成物の弾性が著しく低下するなどこれも目的とする性能に対しては不十分である。またA液の粘度が1500センチポイズを越えると、混合不良が生じるなど成型性に難がある。

【0010】(1)の製法を例示すると、(a)と(b)を通常70~110℃で1~20時間反応させることによって(1)を得る方法があげられる。この製法において(a)と(b)は2回またはそれ以上に分けて、段階的に反応させても良い。

【0011】本発明において該鎖伸長剤(2)は分子量110~500の芳香族ジアミン類である。そのような芳香族ジアミン類としては、例えばフェニレンジアミン、ナフチレンジアミン、一般式



(式中、XはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキレン基、-O-、-C(=O)-、-SO<sub>2</sub>-または、直接結合を示す。また-Ph-はオルソまたはパラフェニレン基を表す。)で示される芳香族ジアミン類、並びに、ポリフェニルポリメチレンポリアミンのアルキル置換体(好ましくはフェニレンジアミンのアルキル置換体)が挙げられる。これらは2種以上併用してもよい。

【0012】このような芳香族ジアミン類の具体例としては、1,3-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-2,4-ジエチル-3,5-ジアミノベンゼン、1,3,5-トリエチル-2,6-ジアミノベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジメチル-6,6'-ジアミノジフェニルメタンなどおよびこれらの2種類以上の混合物があげられる。これらのうち好ましいものは、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン、2,2'-ジメチル-6,6'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタンおよびこれらの混合物である。

【0013】次に、可塑剤(3)としては従来ポリウレタン化学で使用される可塑剤、例えば、フタル酸エステル類、脂肪族2塩基酸エステル類、グリコールエステル類、脂肪酸エステル類、リン酸エステル類等、およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

【0014】フタル酸エステル類としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ2-エチルヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジn-オクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレートなど；脂肪族2塩基酸エステル類としてはコハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオク

4

チル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジオクチルなど；グリコールエステル類としてはジエチレングリコールジベンゾエート、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、ペンタエリスリトールエステルなど；脂肪酸エステル類としてはオレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、塩素化脂肪酸メチルメトキシ塩素化脂肪酸メチルなど；リン酸エステル類としてはトリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクロロエチルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェートなどがあげられる。これらのうち好ましいものはフタル酸エステル類および脂肪族2塩基酸エステル類であり、とくに好ましいものは炭素数8以下のアルキル基で置換されたエステル類である。

【0015】イソシアネート基とアミノ基との反応を促進する触媒(4)としては、通常ポリウレタンの硬化触媒として用いられているもの、例えばアミン触媒、金属触媒、酸触媒などが使用できる。このような触媒の具体例としては、アミン触媒ではN,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロパン-1,3-ジアミン、N,N,N',N',N'-ペンタメチルジエチレントリアミンなどの鎖状アミン類；トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-メチル-N'-2ジメチルアミノ)-エチルピペラジン、1,2-ジメチルイミダゾールなどの環状アミン類など；金属触媒としてはスタナスオクトエート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジマレエート、オクチル酸鉛など；酸触媒としては、アジピン酸、オクチル酸、オレイン酸など；並びにこれら2種以上を併用しても良い。これらのうち、好ましいものは酸およびアミン触媒であり、特に好ましいものはオクチル酸、オレイン酸のような常温で液状の酸類およびトリエチレンジアミン、1,2-ジメチルイミダゾールである。

【0016】本発明において、B液は芳香族ジアミン系鎖伸長剤(2)、可塑剤(3)および触媒(4)からなり、通常80℃での粘度が1500センチポイズ以下、好ましくは5~1500センチポイズである。B液の80℃での粘度が1500センチポイズを越えるとA液と混合した際に混合不良が生じるなど成型性に難があり目的とする性能に対しては不十分である。

【0017】本発明において、ウレタンプレポリマー(1)：鎖伸長剤(2)：可塑剤(3)：触媒(4)の重量比は、通常100：5~20：5~115：0.05~5である。(2)の比率が5に満たない場合、反応射出成型によって得られるエラストマーは極端に柔らかくなり目的とする性能に対しては不十分である。(2)の比率が20を越えると得られるエラストマーは極端に柔らかくなり、目的とする性能に対しては不十分である。また

(3)の比率が5に満たない場合はA液とB液の混合比率が離れすぎ混合不良といった不都合が生じる。(3)の比率が115を越えると得られるエラストマーは極端に柔らかくなったり、またエラストマー表面に可塑剤がにじみでてくるなど目的とする性能に対しては不十分である。また(4)の比率が0.05に満たない場合、ゲル化に到達するまでに長時間を要し目的とする性能に対しては不十分である。(4)の比率が5を越えるゲル化に到達するまでの時間が極端に短くなり、流れ性等の成型性に難がありこれも目的とする性能に対しては不十分である。

【0018】本発明のエラストマー形成性組成物には、上記成分以外に必要に応じて他成分を加えることができる。他成分としては、樹脂改質剤(シランカップリング剤、オルガノポリシロキサンなど)、無機充填剤(炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、クレイ、珪石粉など)、補強剤(ミルドグラス、カーボンブラック、ホワイトカーボン、コロイダルシリカなど)、着色剤(チタン白、コバルトグリーン、ベンガラなど)、吸水剤(合成ゼオライト、生石灰、可溶性無水石膏など)、消泡剤および老化防止剤などがあげられる。他成分の量はA液とB液の合計重量に基づいて、樹脂改質剤の場合は通常3%以下、好ましくは1%以下、無機充填剤の場合は通常100%以下、好ましくは80%以下、補強剤の場合は通常10%以下、好ましくは5%以下、着色剤の場合は通常100%以下、好ましくは90%以下、吸水剤の場合は通常10%以下、好ましくは5%以下、消泡剤の場合は通常0.1%以下、好ましくは0.05%以下、老化防止剤の場合は通常3%以下、好ましくは1%以下である。通常これらの他成分はB液中に含有して使用される。

【0019】本発明の製造方法は、A液とB液の二液から構成される本発明の組成物を用い反応射出成型(RIM)法によってエラストマーを得る方法である。二液の混合比率はBの遊離イソシアネート基に対する活性水素基の和の当量比が通常0.8:1~1.5:1、好ましくは0.9:1~1.3:1である。

【0020】本発明によるエラストマーの製造方法の具体例を示すと以下の通りである。A液とB液をそれぞれ別々のタンクに入れ、あらかじめ30~90℃、好ましくは50~70℃に予熱する。このタンクからそれぞれ両液を別個に同時に計量できるポンプを通し通常100~190 Kg/cm<sup>2</sup> Gの圧力であらかじめ30~90℃、好ましくは50~80℃に予熱された密閉モールドに接続したミキシングヘッドを通して混合し、モールド内に射出する。脱型を通常7分以内に行うことによってエラストマーが得られる。脱型後さらに50~120℃で1~24時間アフターキュアを行っても良い。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中

の部は重量部である。

#### 【0022】実施例1

反応釜にポリオキシテトラメチレングリコール(分子量1000、水酸基価112)74.2部を仕込み3mmHgの減圧下110℃に加熱して1時間減圧脱水を行った。次いでこれにコロネートT-80(主成分は2,4および2,6-トリレンジイソシアネート、日本ポリウレタン製)25.8部を追加投入し窒素気流下80℃で5時間反応させウレタンプレポリマーA-I液を得た。得られたA-I液のイソシアネート基含有量は6.2%、80℃における粘度は550センチポイズであった。別の反応釜にDETD A(主成分は1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼンおよび1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン、エチルコーポレーション製)25.8部、ジオクチルフタレート69.4部を仕込み、3mmHgの減圧下110℃に加熱して1時間減圧脱水を行った。次いでこれに1,2-ジメチルイミダゾール2.3部を投入、均一に混合して鎖伸長剤、可塑剤および触媒からなるB-I液を得た。B-I液の80℃での粘度は10センチポイズであった。A-I液、B-I液の組合せをもって本発明のポリウレタン系エラストマー形成性組成物とした。

#### 【0023】実施例2

反応釜にポリオキシテトラメチレングリコール(分子量1400、水酸基価80)80.1部を仕込み3mmHgの減圧下110℃に加熱して1時間減圧脱水を行った。次いでこれにコロネートT-8019.9部を追加投入し窒素気流下80℃で5時間反応させウレタンプレポリマーA-II液を得た。得られたA-II液のイソシアネート基含有量は4.8%、80℃における粘度は780センチポイズであった。別の反応釜にDETD A24.6部、ジオクチルフタレート68.5部を仕込み、3mmHgの減圧下110℃に加熱して1時間減圧脱水を行った。次いでこれにオレイン酸6.8部を投入、均一に混合して鎖伸長剤、可塑剤および触媒からなるB-II液を得た。B-II液の80℃での粘度は10センチポイズであった。A-II液、B-II液の組合せをもって本発明のポリウレタン系エラストマー形成性組成物とした。

#### 【0024】実施例3

A-I液、B-I液を反応射出成型機に付された別々のタンクに入れそれぞれ60℃に予熱した。A-I液231部とB-I液100部を予め80℃に予熱したタイミングベルト用金型内に混合射出し硬化せしめ、ベルトを製造した。脱型までに要した時間は7分であった。性能試験結果を表1に示す。

#### 【0025】実施例4

A-II液、B-II液を反応射出成型機に付された別々のタンクに入れそれぞれ60℃に予熱した。A-II液342部とB-II液100部を予め80℃に予熱したタイミングベルト用金型内に混合射出し硬化せしめ、ベルトを製造した。脱型までに要した時間は5分であった。性能試験結

果を表1に示す。

#### 【0026】比較例1

反応釜にポリオキシテトラメチレングリコール（分子量1000、水酸基価112）66.7部を仕込み3mmHgの減圧下110℃に加熱し1時間減圧脱水を行った。次いでこれに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート33.3部を追加投入し窒素気流下80℃で3時間反応させウレタンプレポリマーA-III液を得た。得られたA-III液のイソシアネート基含有量は5.5%、80℃における粘度は2000センチポイズであった。A-III液243部とB-I液100部を実施例3と同様の方法で反応射出成型し、ベルトを製造した。脱型までに要した時間は3分であったが、得られたベルトは不均質で濁りのあるものであった。性能試験結果を表1に示す。

10

\*

#### \*【0027】比較例2

反応釜にポリオキシテトラメチレングリコール（分子量1000、水酸基価112）44部を仕込み3mmHgの減圧下110℃に加熱して1時間減圧脱水を行った。次いでこれに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート56部を追加投入し窒素気流下80℃で3時間反応させウレタンプレポリマーA-IV液を得た。得られたA-IV液のイソシアネート基含有量は15.0%、80℃における粘度は400センチポイズであった。A-IV液81部とB-I液100部を実施例3と同様の方法で反応射出成型し、ベルトを製造した。脱型までに要した時間は2分であった。性能試験結果を表1に示す。

#### 【0028】

#### 【表1】

	実 施 例		比 較 例	
	3	4	1	2
脱型時間（分）	7	5	3	2
硬 度 （JIS A）	86	81	混合不良のため に試験	65 *1
破断強度 （Kg/cm <sup>2</sup> ）	350	300		00
破断伸び率（%）	450	450		10
永久歪み（%）	5.0	5.5	できず	5.5
ベルト走行寿命 *2 （Hrs）	60	45		—— *3

注) \*1 Shore D

\*2 ベルト走行寿命は2軸負荷走行促進試験（ベルト負荷900W）による。

\*3 硬度が高すぎてベルト走行試験に供試できない。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明のポリウレタン系エラストマー形成性組成物を用いて反応射出成型によってエラストマーを製造する本発明の方法は以下の効果を奏する。

1. 従来の反応射出型ポリウレタン系エラストマーでは得られなかった比較的低硬度で、かつゴム弾性を有するエラストマーを得ることができる。

2. トリレンジイソシアネート系の注型エラストマーの製法において解決できなかった作業工程の短縮を実現することができる。

3. 強靱でかつゴム弾性を有し、疲労特性に優れるなど注型エラストマーに匹敵する性能を有するエラストマーを得ることができる。

上記効果を奏することから、本発明の製法により得られたエラストマーは、家電機器、OA機器、工作機械や一般工業用機械のゴム部品（ベルト、ロール、クリーニングブレードなど）など種々の用途に用いるゴム製品として有用である。

40

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup> // B 2 9 K 75:00	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
(72)発明者 銭谷 幸雄 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内	(72)発明者 小野 修司 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内	(72)発明者 宮浦 尚子 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内		